

Our Ref: KON-1864

**Application For Letters Patent
Of The United States**

Inventor(s):

Ken Ohmura, Hiroshi Yamazaki

Title of Invention:

A METHOD FOR PRODUCING TONER AND AN
IMAGE FORMING METHOD EMPLOYING THE TONER

Attorneys:

Muserlian, Lucas and Mercanti
475 Park Avenue South, New York, N.Y. 10016
(212) 661-8000

To All Whom It May Concern:
The following is a specification
of the aforesaid Invention:

A METHOD FOR PRODUCING TONER AND
AN IMAGE FORMING METHOD EMPLOYING THE TONER

BACKGROUND

Technical Field

The invention relates to a process for producing toner for electrophotographic use and an image forming method employing the toner.

Related Art

電子写真方式による画像形成は、いまやデジタル方式に主流が移行している。デジタル方式による画像形成では、例えば1200dpi (dpiとは2.54cm当たりのドット数) レベルの小さなドット画像を顕像化することに代表される様に、優れた細線再現性や高解像性を発現可能な小径のトナーが使用される。

特開2002-296839号公報(段落0011参照) 及び特開2002-351140号公報(段落0011参照)には、この様な小径トナーの製造例として、

ポリエステル樹脂をはじめとするトナー用原料を水系媒体中で乳化分散させ、該乳化分散液中の樹脂粒子をトナーサイズに凝集させるトナー製造方法が開示されている。

前述したデジタル画像形成の実施形態として、「必要な時に必要な部数だけ」プリントを行うプリントオンデマンド方式の画像形成方法がある。この方式による画像形成は、従来の印刷で行う版起しをする必要もなく、数百部程度の出版物を発行したり、宛名を変えながらダイレクトメールや案内状作成を行うことが可能なので、軽印刷に替わる有力な画像形成手段として注目されている。

しかし、電子写真方式での画像形成が、前述した宛名を変えての郵便物や案内状作成を行う上で問題を有していることが判明している。それは、結婚式の招待状や喪中はがき、葬儀礼状といった厚い紙に画像形成を行うと、十分な定着性が得られないことであった。特に、グレーの枠を設けた仕様の喪中はがきや葬儀礼状は、グレー枠部分における定着性が発現しにくく、未定着トナーによりユーザの手が汚れたり、紙面汚染の原因となった。

また、厚い紙面上にトナー画像を形成すると、コピー用紙等の紙に出力する時とは比較にならない程の大きな負荷がトナー粒子に加わるので、画像形成時にトナー粒子が破壊され易く、破壊により発生するトナー微粉により紙面を汚染する問題を有していた。

前述した喪中はがき等の厚い紙は、もっとも難易度が高い転写媒体のひとつであるが、この他にも電子写真をプリントオンデマンド方式の画像形成手段として普及

させるためには、記録媒体として電子写真用に開発された普通紙ではなく、印刷用紙上にトナー像を安定して形成可能なことが必要であり、この条件をクリアーできなければ、印刷業界からはなかなか受け入れてもらえなかった。

例えば、通勤客がラッシュアワーにつり革につかまりながら片手で文庫本を読む光景はよく目にするが、この様な状況でもページを片手でめくれる「すべり性」を有するとともに、摩擦に対してトナーがこすれて紙面や文字を汚さない「定着強度」を有することが要求される。

しかしながら、電子写真方式によるトナー画像は、すべり性や定着強度が印刷物に比べて見劣りするため、出版社に許容されず普及が遅れていた。

また、画像形成時にトナー粒子に大きな負荷を与え易いトリクル方式を採用した複写機で多量にプリントを行うと、トナー粒子が破壊されたり、外添剤がトナー粒子中に埋没したりしてトナーの帯電量を一定に保てなくなり、帯電量が不安定になったトナーが飛散し、機内汚染を発生するトラブルも発生していた。

すなわち上記のように、厚手の紙やオフセット印刷用紙の定着性に優れ、トナーブリスターが発生せず、多数枚プリントしてもトナー飛散による機内汚れが生じないトナー製造方法、トナーおよびそれを用いた画像形成方法の提供が望まれていた。

SUMMARY

一般式(1)で示される少なくとも1つの結晶性のエステル化合物と、樹脂粒子とを、アルミニウム化合物が存在する水系媒体中で凝集させる工程を有するトナー

製造方法。

一般式 (1) : $R_1 - (OCO - R_2)_n$

(式中、 R_1 および R_2 は、それぞれ、置換基を有していてもよい炭素数が1～40の炭化水素基を示し、 n は1～4の整数である。)

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

The present invention will become more fully understood from the detailed description given hereinbelow and the accompanying drawings which are given by way of illustration only, and thus are not intended as a definition of the limits of the present invention, and wherein;

図1は、トリクル方式を用いた画像形成方法の一例を示す画像形成装置の断面図である。

図2は、ロールインロール方式を用いた定着器の一例を示す概略正面図である。

図3は、ロールインロール方式を用いた定着器の一例を示す概略側面図である。

DETAILED DESCRIPTION

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明者らは、前記一般式(1)で示される結晶性のエステル化合物(以降、特定のエステル化合物とも云う)粒子(実質的に先のエステル化合物のみからなる粒子)ト、樹脂粒子とを、アルミニウム化合物が存在する水系媒体中で凝集させる工程を

経て得られるトナー、あるいは特定のエステル化合物を含有してなる離型剤含有樹脂粒子（前記エステル化合物と樹脂を含む粒子）とを、アルミニウム化合物が存在する水系媒体中で凝集させる工程を経て得られるトナーは、トナー粒子内に離型剤として用いた特定のエステル化合物が均一に取り込まれ、トナー粒子表面に付着した状態の離型剤が少ないことを見出した。

トナー粒子表面に付着状態の離型剤が少ないトナーを用いて画像形成すると、転写紙の繊維との接着性が強くなり厚紙でも良好な定着性が確保でき、離型剤が定着画像の表面に浮き出ないためすべり性が良くなり平滑性の良い紙でもこすりに対する耐性が良好になる。また、多数枚プリントしても、離型剤で現像剤のキャリア表面が汚染されず、トナーの帯電量が常時安定するため、帯電量不安定にともなうトナーが飛散が無くなり、機内汚れも防止できる。また、高速定着に適したロールインロールタイプの定着器を用いても良好な定着性を確保できる。

さらに、本発明のトナー製造方法により得られたトナーは、製造工程で凝集剤として使用したアルミニウム化合物が水洗浄で除去しやすいため、トナー粒子中に残存する凝集剤の量を少なくすることができる。

凝集剤を多量に含有するトナーを用いてべた黒画像を形成し、熱定着すると、凝集剤により取り込まれた水分が水蒸気となり、べた黒画像のトナー層を水蒸気が通過し、通過した跡が白点状の欠陥（トナーブリストア）となる。しかし、本発明に係わるトナーは残存凝集剤量が少なく、結果として吸着水分が少なく、定着画像にトナーブリストアが発生しない。

さらに、本発明のトナーは、離型剤がトナー粒子中に均一に取り込まれているためトナー粒子の耐破壊強度が強く、画像形成時にトナー粒子に大きな負荷を与え易いトリクル方式を採用した現像器でも好適に用いることができる。

トナー製造方法について説明する。

トナー製造方法として、その過程に、特定のエステル化合物粒子と、合成して得られた樹脂粒子とを、アルミニウム化合物が存在する水系媒体中で凝集する方法、あるいは特定のエステル化合物を含有する離型剤含有樹脂粒子を一度調製し、その後、該離型剤含有樹脂粒子を凝集する、すなわちステップワイズに凝集する方法等を含むことが好ましい。

前記離型剤含有樹脂粒子は、次の1)から3)のいずれかで調整されることが好ましい。

- 1) 重合性単量体の溶液に特定のエステル化合物の液滴を添加し、該重合性単量体を重合する。
- 2) 特定のエステル化合物の溶液に重合性単量体を添加し、該重合性単量体を重合する。
- 3) 樹脂粒子分散液に前記重合性単量体と前記特定のエステル化合物の液滴とを添加して調製する。

前記離型剤含有樹脂粒子又は樹脂粒子の質量平均粒径は50～2000nmであることが好ましい。

以下、具体的にトナー製造方法について説明するがこれらに限定されるものではない。

い。

《樹脂粒子分散液、離型剤粒子分散液、着色剤粒子分散液からトナーを製造する方法》

第一工程：結着樹脂を合成し、該結着樹脂を水系媒体中に分散させた樹脂粒子分散液を調製する工程

第二工程：特定のエステル化合物を水系媒体中に分散させた離型剤粒子分散液を調製する工程

第三工程：着色剤粒子を水系媒体中に分散させた着色剤粒子分散液を調製する工程

第四工程：樹脂粒子と、離型剤粒子と、着色剤粒子とをアルミニウム化合物が存在する水系媒体中で凝集させ、凝集体粒子を調製する工程

第五工程：調製された凝集体粒子を水系媒体中より濾過し、界面活性剤等を水洗浄して除去する工程

第六工程：洗浄された粒子を乾燥してトナー粒子を調製する工程

第七工程：トナー粒子に外添剤等を添加してトナーを製造する工程

《重合性単量体を重合して離型剤含有結着樹脂粒子を調製し、トナーを製造する方法》

第一工程：特定のエステル化合物を溶解させた重合性単量体溶液を水系媒体中に分散し、ついで会合法により特定のエステル化合物を含有した離型剤含有樹脂粒子分散液を調製する工程

第二工程：着色剤粒子を水系媒体中に分散させた着色剤粒子分散液を調製する工程

第三工程：離型剤含有樹脂粒子と、着色剤粒子とをアルミニウム化合物が存在する水系媒体中で凝集させ、凝集体粒子を調製する工程

第四工程：調製された凝集体粒子を水系媒体中より濾過し、界面活性剤等を水洗浄して除去する工程

第五工程：洗浄された粒子を乾燥してトナー粒子を調製する工程

第六工程：トナー粒子に外添剤等を添加してトナーを製造する工程

《樹脂中に離型剤を溶解して離型剤含有結着樹脂粒子を調製し、トナーを製造する方法》

第一工程：ポリエステルあるいはポリオール樹脂を合成する工程

第二工程：合成した樹脂と離型剤を溶剤中に溶解・分散して溶液を調製する工程

第三工程：溶液を水性媒体中に機械的手段により分散し、離型剤を含有した樹脂液滴分散液を調製した後、溶剤を除去して離型剤を含有した離型剤含有樹脂粒子分散液を調製する工程

第四工程：前記第三工程で得られた離型剤含有樹脂粒子と、着色剤粒子とをアルミニウム化合物が存在する水系媒体中で凝集させ、凝集体粒子を調製する工程

第五工程：調製された凝集体粒子を水系媒体中より濾過し、界面活性剤等を水洗浄して除去する工程

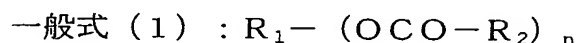
第六工程：洗浄された粒子を乾燥してトナー粒子を調製する工程

第七工程：トナー粒子に外添剤等を添加してトナーを製造する工程

次に、トナー製造方法で用いる化合物について説明する。

《特定のエステル化合物》

離型剤として、下記一般式（１）で示される結晶性のエステル化合物を用いることが好ましい。



一般式（１）において、 R_1 および R_2 は、それぞれ、置換基を有していてもよい炭化水素基を示す。

炭化水素基 R_1 の炭素数は置換基を含めて１～４０であり、１～２０が好ましく、２～５がより好ましい。

炭化水素基 R_2 の炭素数は置換基を含めて１～４０であり、１６～３０が好ましく、１８～２６がより好ましい。

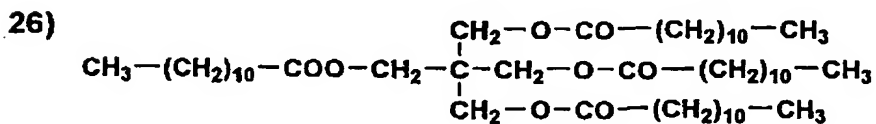
また、 n は１～４の整数であり、２～４が好ましく、３～４がより好ましく、４が特に好ましい。

特定のエステル化合物は、アルコールとカルボン酸との脱水縮合反応により好適に合成することができる。

最も好ましい特定のエステル化合物としては、ペンタエリスリトールテトラベヘン酸エステルを挙げることができる。

特定のエステル化合物の具体例としては、下記式１）～２６）に示す化合物を例示することができる。

- 1) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$
- 2) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$
- 3) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{21}-\text{CH}_3$
- 4) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{19}-\text{CH}_3$
- 5) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{20}-\text{CH}_3$
- 6)
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{20}-\text{CH}_3$$
- 7)
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3$$
- 8)
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{COO}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3$$
- 9)
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{26}-\text{COO}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3$$
- 10)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 11)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 12)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 13)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 14)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 15)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$$



特定のエステル化合物の含有割合は、トナー粒子全体の1～30質量%であり、2～20質量%が好ましく、3～15質量%がより好ましい。

《アルミニウム化合物》

凝集剤としてアルミニウム化合物を用いることが好ましい。

アルミニウム化合物としては、特に限定されるものではないが、金属塩から選択されるものが好適に使用される。具体的には、アルミニウムの三価の金属の塩等が挙げられる。具体例としては、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、ポリ水酸化アルミニウム、ポリ硫酸ケイ酸アルミニウム、ポリ硫酸アルミニウム、ポリフッ化アルミニウム、ポリ硫酸アンモニウムアルミニウム、ポリリン酸アルミニウム等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。また、アルミニウム化合物と公知の凝集剤と組み合わせて使用してもよい。

これらの凝集剤は臨界凝集濃度以上添加することが好ましい。この臨界凝集濃度とは、水性分散物の安定性に関する指標であり、凝集剤を添加して凝集が発生する濃度を示すものである。この臨界凝集濃度は、乳化された成分および分散剤自体によって大きく変化するものである。例えば、岡村誠三他著「高分子化学 17、601（1960）日本高分子学会編」等に記述されており、詳細な臨界凝集濃度を求めることができる。また、別な手法として、目的とする粒子分散液に所望の塩を濃度を変えて添加し、その分散液の ζ （ゼータ）電位を測定し、この値が変化する塩濃度を臨界凝集濃度として求めることもできる。

凝集剤の添加量は、臨界凝集濃度以上であればよいが、好ましくは臨界凝集濃度

の1. 2倍以上、さらに好ましくは、1. 5倍以上添加することがよい。

水系媒体とは、水、又は水と水に無限溶解する溶媒の混合媒体をさす。発明の効果を実質的に阻害しない範囲で他の物質も含んでもよい。

無限溶解する溶媒とは、すなわち水に対して無限溶解する溶媒を示し、この溶媒は、形成された樹脂を溶解させないものを選択される。具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、t-ブタノール、メトキシエタノール、ブトキシエタノール等のアルコール類、アセトニトリル等のニトリル類、ジオキサン等のエーテル類を挙げることができる。特に、エタノール、プロパノール、イソプロパノールが好ましい。

この無限溶解する溶媒の添加量は、凝集剤を添加した重合体含有分散液に対して1～100体積%が好ましい。

また、凝集を停止させるのに凝集停止剤を添加することができる。凝集停止剤としては、水酸化ナトリウム、塩化ナトリウム等を挙げることができる。

《重合性単量体と結着樹脂》

(重合性単量体)

樹脂（バインダー）を造るための重合性単量体としては、疎水性単量体を構成成分とし、必要に応じて架橋性単量体が用いられる。また、下記の様に構造中に酸性極性基を有する単量体又は塩基性極性基を有する単量体を少なくとも1種類含有するのが望ましい。

(1) 疎水性単量体

単量体成分を構成する疎水性単量体としては、特に限定されるものではなく従来公知の単量体を用いることができる。また、要求される特性を満たすように、1種または2種以上のものを組み合わせて用いることができる。

具体的には、モノビニル芳香族系単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、ビニルエステル系単量体、ビニルエーテル系単量体、モノオレフィン系単量体、ジオレフィン系単量体、ハロゲン化オレフィン系単量体等を用いることができる。

ビニル芳香族系単量体としては、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロロスチレン、*p*-エチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、3,4-ジクロロスチレン等のスチレン系単量体およびその誘導体が挙げられる。

(メタ)アクリル酸エステル系単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、 β -ヒドロキシアクリル酸エチル、 γ -アミノアクリル酸プロピル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等が挙げられる。

ビニルエステル系単量体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル等が挙げられ、ビニルエーテル系単量体としては、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルフェニルエーテル等が挙げられる。

モノオレフィン系単量体としては、エチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられ、ジオレフィン系単量体としては、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等が挙げられる。

(2) 架橋性単量体

樹脂粒子の特性を改良するために架橋性単量体を添加しても良い。架橋性単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルエーテル、ジエチレングリコールメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、フタル酸ジアリル等の不飽和結合を2個以上有するものが挙げられる。

(3) 酸性極性基を有する単量体

酸性極性基を有する単量体としては、(a) カルボキシル基 ($-COOH$) を有する α , β -エチレン性不飽和化合物、及び、(b) スルホン基 ($-SO_3H$) を有する α , β -エチレン性不飽和化合物を挙げることができる。

(a) のカルボキシル基を有する α , β -エチレン性不飽和化合物の例としては、アクリル酸、メタアクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、マレイン酸モノブチルエステル、マレイン酸モノオクチルエステル、およびこれら

のNa、Zn等の金属塩類等を挙げることができる。

(b) のスルホン基を有する α 、 β -エチレン性不飽和化合物の例としては、スルホン化スチレン、及びそのNa塩、アリルスルホコハク酸、アリルスルホコハク酸オクチル、及びこれらのNa塩等を挙げることができる。(4) 塩基性極性基を有する重合性単量体

塩基性極性基を有する重合性単量体としては、(a) アミン基或いは4級アンモニウム基を有する炭素原子数1～12、好ましくは2～8、特に好ましくは2の脂肪族アルコールの(メタ)アクリル酸エステル、(b) (メタ)アクリル酸アミドあるいは、随意N上で炭素原子数1～18のアルキル基でモノ又はジ置換された(メタ)アクリル酸アミド、(c) Nを環員として有する複素環基で置換されたビニール化合物及び(d) N,N-ジアリール-アルキルアミン或いはその4級アンモニウム塩を例示することができる。中でも、(a) のアミン基或いは4級アンモニウム基を有する脂肪族アルコールの(メタ)アクリル酸エステルが塩基性極性基を有する重合性単量体として好ましい。

(a) のアミン基或いは4級アンモニウム基を有する脂肪族アルコールの(メタ)アクリル酸エステルの例としては、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、上記4化合物の4級アンモニウム塩、3-ジメチルアミノフェニルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロピルトリメチルアンモニウム塩等を挙げることができる。

(b) の (メタ) アクリル酸アミド或いはN上で随意モノ又はジアルキル置換された (メタ) アクリル酸アミドとしては、アクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N, N-ジブチルアクリルアミド、ピペリジルアクリルアミド、メタクリルアミド、N-ブチルメタクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N-オクタデシルアクリルアミド等を挙げる事ができる。

(c) のNを環員として有する複素環基で置換されたビニル化合物としては、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニル-N-メチルピリジニウムクロリド、ビニル-N-エチルピリジニウムクロリド等を挙げる事ができる。

(d) のN, N-ジアリル-アルキルアミンの例としては、N, N-ジアリルメチルアンモニウムクロリド、N, N-ジアリルエチルアンモニウムクロリド等を挙げる事ができる。

(結着樹脂)

結着樹脂としては、スチレン、クロロスチレン等のスチレン類、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブレン等のモノオレフィン類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ドデシル等の α -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルブチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロペニル

ケトン等のビニルケトン類等の単独重合体および共重合体を例示することができ、特に代表的な結着樹脂としては、ポリスチレン、スチレンーアクリル酸アルキル共重合体、スチレンーメタクリル酸アルキル共重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン等が挙げられる。さらに、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリアミド、変性ロジン、パラフィンワックス等も挙げられる。

《着色剤》

着色剤としては、公知の染料及び顔料について可能であれば、いずれも使用してよい。具体的には、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエローS、ハンザイエロー（10G、5G、G）、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー（GR、A、RN、R）、ピグメントイエローL、ベンジジンイエロー（G、GR）、パーマネントイエロー（NCG）、バルカンファストイエロー（5G、R）、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンストラザンイエローBGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーカーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド4R、パラレッド、ファイセーレッド、パラクロルオルトニトロアニリンレッド、リゾールファストスカーレットG、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーンミンBS、パーマネントレッド（F2R、F4R、FRL、FRL L、F4RH）、ファストスカーレ

ットVD、ベルカンファストルビンB、ブリリアントスカーレットG、リゾールルビンGX、パーマネントレッドF 5 R、ブリリアントカーミン6 B、ポグメントスカーレット3 B、ボルドー5 B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドーF 2 K、ヘリオボルドーBL、ボルドー10 B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオインジゴレッドB、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、クロームバーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー（RS、BC）、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサニバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジンクグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及びそれらの混合物が使用できる。

使用量は、一般に結着樹脂100質量部に対し1～20質量部である。

《荷電制御剤》

必要に応じ荷電制御剤を用いることができる。荷電制御剤としては、公知のもの

を用いることができ、例えばニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩（フッ素変性4級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、リンの単体または化合物、タングステンの単体または化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩及び、サリチル酸誘導体の金属塩等である。具体的にはニグロシン系染料のボントロンO3、第四級アンモニウム塩のボントロンP-51、アゾ系金属錯塩化合物のボントロンS-34、オキシナフトエ酸系金属錯体のE-82、サリチル酸系金属錯体のE-84、フェノール系縮合物のE-89（以上、オリエント化学工業社製）、第四級アンモニウム塩モリブデン錯体のTP-302、TP-415（以上、保土谷化学工業社製）、第四級アンモニウム塩のコピーチャージPSY VP2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルーPR、第四級アンモニウム塩のコピーチャージNEGVP2036、コピーチャージNXVP434（以上、ヘキスト社製）、LRA-901、ホウ素錯体であるLR-147（日本カーリット社製）、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基、四級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物が挙げられる。この中でも、アゾ系金属錯塩化合物が好ましく、例えば特開2002-351150号公報の段落0009～0012に開示されるものが好ましく用いられる。

《不定形微粒子》

外添剤として、トナーの帯電特性とは逆極性を有する不定形の微粒子を用いるこ

とが好ましい。不定形の微粒子としては、無機材料、有機材料のいずれを主成分とすることもできるが、有機材料を主成分とすることが好ましい。有機材料を主成分とする場合、比重が無機粒子より小さいものが多く、安定した現像を行いやすい。また、硬度が小さい為、感光体摩耗やクリーニング部材の劣化の促進を防止できる。

この有機樹脂としては、特に限定はしないが、例えば、スチレン、クロロスチレン等のスチレン類、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソプレン等のモノオレフィン類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酢酸ビニル等のビニルエステル類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ドデシル等の α -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類、ビニルエチルエーテル、ビニルブチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類等の単独重合体及び共重合体を例示することができる。

特に代表的な樹脂としては、ポリスチレン樹脂、ポリエステル樹脂、スチレンーアクリル酸アルキル共重合体、スチレンーメタクリル酸アルキル共重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂をあげることができる。さらに、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリアミド樹脂、変性ロジン等が挙げられる。

不定形の微粒子は、帯電制御剤、滑剤、無機微粒子等の公知の添加剤を内部添加や外部添加処理してもよい。滑剤としてはグラファイト、二硫化モリブデン、滑石、脂肪酸、脂肪酸金属塩等の固体潤滑剤や、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリブテン等の低分子量ポリオレフィン類、加熱により軟化点を有するシリコン類、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミド、ステアリン酸アミド等のような脂肪族アミド類やカルナウバワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス、木ロウ、ホホバ油等のような植物系ワックス、ミツロウのような動物系ワックス、モンタンワックス、オゾケライト、セレスシン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュャートロブシュワックス等のような鉱物、石油系ワックス、及びそれらの変性物が挙げられる。これらを単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。無機微粒子としては特に限定されないが、例えばシリカ、酸化チタン、メタチタン酸、アルミナ、酸化亜鉛、ジルコニア、マグネシア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等が挙げられるが、よく用いられるものとしてはシリカ、酸化チタン、メタチタン酸である。これらを単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。

《単分散球状シリカ》

さらに外添剤として体積平均粒径が80 nm～300 nmの単分散球状シリカを用いることが好ましい。体積平均粒径の好ましい範囲は100 nm～200 nmである。

体積平均粒径が80 nm以上であると、経時により、トナー粒子表面上のシリカ

が埋没せず、その結果、帯電量を一定に保持することが容易である。一方、300 nm以下であると、シリカが脱離しにくく、トナー粒子表面に安定して均一に付着させやすく、帯電量を一定に保つことはもとより、現像時にも、トナー粒子から脱離し現像器を白く汚すことを防ぐことが可能である。

単分散球状シリカは、湿式法であるゾルゲル法により得られるものが好ましい。このゾルゲル法における疎水化処理工程での疎水化処理剤種、あるいは処理量を制御することにより更に分散性を調整することが可能である。体積平均粒径はゾルゲル法の加水分解、縮重合工程のアルコキシシラン、アンモニア、アルコール、水の質量比、反応温度、攪拌速度、供給速度により自由に制御できる。

トナーは、不定形の微粒子と単分散球状シリカとを混合し用いることができる。この混合方法については特に制限はなく、公知の外添処理と同様にして行うことができる。また、必要に応じて上述した不定形の微粒子、単分散球状シリカ以外に公知の外添剤を混合添加してもよい。

上述のトナー製造方法により得られたトナーを用いる画像形成方法について説明する。

図1は、トリクル方式を用いた画像形成方法の一例を示す画像形成装置の断面図である。

図1の画像形成装置は、転写残トナーをクリーニング手段によって回収し、回収トナーを現像器に供給して再使用するトナーリサイクルを行う画像形成装置であって、現像器にはトリクル方式によってトナーとキャリアとが適宜供給される構成

となっている。

図 1 において、10 は静電潜像担持体である感光体ドラムで、例えば有機感光体（OPC 感光体）を導電性のドラム上に塗布したもので接地されて時計方向に駆動回転される。11 はコロナ放電によって感光体ドラム 10 周面に負の様な帯電を行い V_H の電位を与えるスコロトロン帯電器、このスコロトロン帯電器 11 による帯電に先立って、前プリントまでの感光体の履歴を除去するために発光ダイオード等を用いた帯電前露光手段である PCL 11A による露光を行って感光体周面の除電をしておく。

感光体ドラム 10 への様な帯電ののち、レーザ書込み装置 12 により画像信号に基づいた像露光が行われる。この像露光はコンピュータ、又は画像読取り装置から入力される画像信号を画像信号処理部によって処理を行ったのちレーザ書込み装置 12 に入力して像露光を行い、感光体ドラム 10 上に静電潜像を形成する。

レーザ書込み装置 12 は図示しないレーザダイオードを発光光源とし回転する回転多面鏡 12a、f θ レンズ 12b 等を経て複数の反射鏡 12d により光路を曲げられ主走査がなされるもので、感光体ドラム 10 の回転による副走査によって静電潜像が形成される。本実施例では画像部に対して上記画像信号に基づいて露光を行ない、露光部が電位の絶対値が低い V_L になる反転潜像を形成する。

感光体ドラム 10 周縁には、負に帯電した導電性のトナーと磁性キャリアから成る 2 成分の現像剤を内蔵した現像器 14 が設けられていて、磁石体を内蔵し現像剤を保持して回転する現像スリーブによって反転現像が行われる。

現像剤は現像スリーブ上に0.1～0.6 mmの層厚に規制されて現像域へと搬送される。

現像域における現像スリーブと感光体ドラム10との間隙は現像剤の層厚よりも大きい0.2～1.0 mmとして、現像スリーブと感光体ドラム10の間には直流電圧 V_{DC} に交流電圧 V_{AC} を重畳した交流バイアス電圧が印加される。トナーの帯電は直流電圧 V_{DC} と同極性（負）であるため、交流電圧 V_{AC} によってキャリアから離脱するきっかけを与えられたトナーは、直流電圧 V_{DC} より電位の絶対値の高い V_H の部分には付着せず、電位の絶対値の低い V_L の部分にその電位差に応じたトナー量が付着し顕像化（反転現像）が行われる。また、現像スリーブと感光体ドラム10の間には直流電圧 V_{DC} のみを印加してもよい。なお現像は非接触現像であっても接触現像であっても差し支えない。トナー像を保持した感光体ドラム10は次の転写工程で転写が行われる。

一方、給紙カセット15より半月ロール15a及び搬送ロール15b, 15cを介してタイミングロール15dまで搬出された記録紙Pは一旦停止し、転写のタイミングの整った時点でタイミングロール15dの回転作動によって転写域16bへと給送される。転写域16bにおいては転写のタイミングに同期して感光体ドラム10の周面にトナーの帯電と逆極性の高電圧が印加された転写ロール16aが圧接され、給紙した記録紙Pを挟着して感光体ドラム10周面上のトナー像が記録紙P上に転写される。

次いでトナー像が転写された記録紙Pは、僅かの間隙をもって配置された尖頭電

極16cによって除電され感光体ドラム10周面より分離して前記定着器17に搬送され、既に説明した加熱ロール17aと加圧ロール17bの加熱・加圧により転写トナー像は熔融し、記録紙P上に固定された後、排出ロールによりトレイ部54へ排出される。

なお、前記の転写ロール16aは記録紙Pの通過後より次のトナー像転写時までの間、感光体ドラム10周面より退避離間している。

一方、記録紙Pにトナー像を転写した感光体ドラム10は、交流コロナ放電器を用いた除電器19により除電を受けたのち、クリーニング装置20に至り感光体ドラム10に当接したゴム材からなるクリーニングブレード20aによって周面上に残った残留トナーはクリーニング装置20内に掻き落とされ、掻き落とされた回収トナーはスクリュウ等を内蔵した回収トナー搬送路21によって現像器14に送られる。

クリーニング装置20によって残留トナーを除去された感光体ドラム10はPCL11Aによって露光を受けたのち帯電器11によって一様帯電を受け、次の画像形成サイクルに入る。

図2は、ロールインロール方式を用いた定着器の一例を示す概略正面図である。

図3は、ロールインロール方式を用いた定着器の一例を示す概略側面図である。

この定着器は、ヒータ70を内蔵した加熱ロール17aと、この加熱ロール17aに圧接する加圧ロール17bとから構成されており、未定着トナー像Tが転写された記録紙Pを、これら加熱ロール17aと加圧ロール17bとの間に挿通させる

ことで、トナーが記録紙Pの表面に溶融して圧着され、上記トナー像Tの定着がなされるようになっている。また、上記加圧ロール17bは、上記加熱ロール17aに従動して回転する中空円筒状の加圧スリーブ80と、この加圧スリーブ80の中空部内に挿入された押圧シャフト81とから構成されており、かかる押圧シャフト81を加熱ロール17aへ押し付けることにより、加圧スリーブ80が上記加熱ロール17aに圧接するように構成されている。

先ず、上記加熱ロール17aは円筒状に形成されたスチール製コア71の外周面に離型層72としてPFA（パーフロロアルキルビニールエーテル共重合体樹脂）をコーティングしたものであり、上記コア71は直径35mm、肉厚0.4mm、軸方向の有効長さ345.5mmに形成される一方、上記離型層72は約30μmの厚さにコーティングされている。上記コア71はその両端部がベアリング73を介して固定フレーム3に支承されており、図示外の駆動モータによって約300mm/sの周速度で回転駆動されるようになっている。また、上記コア71の中空部内にはヒータ70としてのコルツランプ（100V、1000W）が内蔵されており、かかるヒータ70はコア71を貫通するようにして固定配置されている。加熱ロール1の表面には温度センサ74が当接しており、この温度センサ74の検出値に基づいて上記ヒータ70のオン・オフが制御され、加熱ロール17aの表面温度が常に一定の定着可能温度（例えば170℃）に制御されるようになっている。

一方、加圧ロール17bを構成する加圧スリーブ80は中空円筒状に形成されたステンレス製コア82の外周面にシリコンゴムからなる弾性層83を一様に設け

たものであり、上記コア 8 2 は外径 2 9 mm、肉厚 0. 3 mm、有効長さ 3 1 8 mm に形成される一方、弾性層 2 3 は厚さ 3 mm、ゴム硬度 6 0°（J I S A）に形成されている。この加圧スリーブ 8 0 は中空部内を貫通する押圧シャフト 8 1 によって吊り下げられているのみであり、それ自体は固定フレーム 6 3 や可動フレーム 6 4 に対して支承されていない。

上記押圧シャフト 8 1 は軸方向の中央から両軸端にかけて徐々に細くなる形状を有したステンレス製の部材であり、外周面が凸曲面状に形成されている。この押圧シャフト 8 1 の有効長さは 3 1 9 mm、有効長さ内における最小外径は 1 9 mm であり、外周面は厚さ 1 mm のシリコンゴムからなる弾性被覆層 8 4 によって覆われている。この押圧シャフト 8 1 の両軸端には軸部 8 5 が突設されており、この軸部 8 5 がベアリング 8 6 を介して可動フレームに 4 支承されている。

加圧スリーブ 8 0 の軸方向への移動を規制するため、上記押圧シャフト 8 1 の軸部 8 5 にはサイドガイド部材 8 7 が嵌められており、加圧スリーブ 8 0 はこのサイドガイド部材 8 7 の側面に突き当たることで軸方向（スラスト方向）への移動を拘束されている。サイドガイド部材 8 7 と加圧スリーブ 8 0 の弾性層 8 3 とが接触すると、両者間の摩擦抵抗によって加圧スリーブ 8 0 の回転速度が変動し、記録紙 P 上のトナー像 T に擦れ等の画像不良が発生することから、この実施例の定着器では、加圧スリーブ 8 0 の弾性層 8 3 をサイドガイド部材 8 7 と非接触に保持している。

一方、上記可動フレーム 6 4 は図示外の加圧手段によって固定フレーム 6 3 側へ付勢されており、それによって上記押圧シャフト 8 1 が加熱ロール 1 7 a へ押し付

けられ、加圧スリーブ80が加熱ロール17aと押圧シャフト81との間に挟み込まれるようになっている。これにより、加圧スリーブ80は加熱ロール17aに圧接し、加熱ロール17aが回転すると、かかる回転に連れ回されて回転する。また、加熱ロール17aと加圧スリーブ80とを圧接させると、加圧スリーブ80の外周面に形成された弾性層83が押しつぶされ、加熱ロール17aと加圧スリーブ80との間に記録紙Pを挟み込むためのニップ領域が形成される。記録紙Pはこのニップ領域を通過する間に加熱ロール17aから熱エネルギーを与えられ、かかる記録紙Pに転写されていた未定着トナーTが溶融する。また、溶融したトナーは加熱ロール17aと加圧スリーブ80との圧接によって押しつぶされ、記録紙Pに圧着される。これにより、記録紙Pがニップ領域を通過すると、かかる記録紙Pに転写されていたトナー像Tが該記録紙Pに定着される。

トナー像Tの定着不良や擦れのない良好な定着画像を得るためには、加熱ロール17aと加圧スリーブ80とが軸方向に沿って均一な加圧力で圧接していることが重要である。また、ニップ領域が軸方向に沿って不均一な幅で形成されている場合には、記録紙Pの搬送性が悪化し、定着器を通過した記録紙Pに皺が発生し易くなることから、かかるニップ領域が軸方向に沿って均一な幅で形成されていることも重要である。

EXAMPLE

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定さ

れない。なお、文中「部」とは「質量部」を表す。

実施例 1 〈樹脂粒子分散液の調製〉

スチレン	370 g
n-ブチルアクリレート	30 g
アクリル酸	8 g
ドデカンチオール	24 g
四臭化炭素	4 g

を混合して溶解したものを、非イオン性界面活性剤（ノニポール400：三洋化成（株）製）6 gおよびアニオン性界面活性剤（ネオゲンSC：第一工業製薬（株）製）10 gをイオン交換水550 gに溶解したフラスコ中で乳化重合させ、10分間ゆっくり混合しながら、これに過硫酸アンモニウム4 gを溶解したイオン交換水50 gを投入した。窒素置換を行った後、前記フラスコ内を攪拌しながら内容物が70℃になるまでオイルバスで加熱し、5時間そのまま乳化重合を継続した。その結果、150 nmであり、 $T_g = 58^\circ\text{C}$ 、質量平均分子量 $M_w = 11500$ の樹脂が分散された「樹脂粒子分散液1」を得た。この分散液の固形分濃度は40質量%であった。

〈着色剤分散液の調製〉

カーボンブラック	60 g
ノニオン性界面活性剤	5 g

（ノニポール400：三洋化成（株）製）

イオン交換水	240 g
--------	-------

以上の成分を混合して、溶解、ホモジナイザー（ウルトラタラックスT50：IKA社製）を用いて10分間攪拌し、その後、アルティマイザーにて分散処理して平均粒径が250 nmである着色剤が分散された「着色剤分散液1」を調製した。

〈離型剤分散液の調製〉

例示化合物19)	100 g
----------	-------

カチオン性界面活性剤	5 g
------------	-----

（サニゾールB50：花王（株）製）

イオン交換水	240 g
--------	-------

以上の成分を、丸型ステンレス鋼製フラスコ中でホモジナイザー（ウルトラタラックスT50：IKA社製）を用いて10分間分散した後、圧力吐出型ホモジナイザーで分散処理し、平均粒径が550 nmである離型剤が分散された「離型剤分散液1」を調製した。

〈トナー粒子の調製〉

「樹脂粒子分散液1」	234部
------------	------

「着色剤分散液1」	30部
-----------	-----

「離型剤分散液1」	40部
-----------	-----

塩化アルミニウム	1.8部
----------	------

イオン交換水	600部
--------	------

以上の成分を、丸型ステンレス鋼製フラスコ中でホモジナイザー（ウルトラタラッ

クスT50：IKA社製）を用いて混合し、分散した後、加熱用オイルバス中でフラスコ内を攪拌しながら55℃まで加熱した。55℃で30分保持した後、体積平均粒径D50が4.8 μmの凝集体粒子が生成していることを確認した。更に加用オイルバスの温度を上げて56℃で2時間保持し、体積平均粒径D50は5.9 μmとなった。その後、この凝集体粒子を含む分散液に32質量部の樹脂粒子分散液を追加した後、加熱用オイルバスの温度を55℃まで上げて30分間保持した。この凝集体粒子を含む分散液、1N水酸化ナトリウムを追加して、系のpHを5.0に調整した後ステンレス製フラスコを密閉し、磁気シールを用いて攪拌を継続しながら95℃まで加熱し、6時間保持した。冷却後、このトナー粒子を濾別し、イオン交換水で4回洗浄した後、凍結乾燥して「トナー粒子1」を得た。この粒子の体積平均粒径D50は6.2 μmであった。

〈トナーの製造〉

「トナー粒子1」	100部
ルチル型酸化チタン	0.8部

（平均一次粒径20 nm、n-デシルトリメトキシシラン処理）

単分散球状シリカ	1.8部
----------	------

（ゾルゲル法で得られたシリカゾルにHMD S処理を行い、乾燥、粉碎処理を施したワーデル球形化度 $\Psi=0.92$ 、体積平均粒径 $D50=137\text{ nm}$ 、粒度標準偏差 $=25\text{ nm}$ ）

上記成分をヘンシェルミキサーで周速30 m/s×15分間ブレンドを行った

後、45 μ m の目開きのシーブを用いて粗大粒子を除去し、「トナー1」を得た。

実施例2

〈離型剤含有樹脂粒子分散液の調製〉

スチレン	370 g
n-ブチルアクリレート	30 g
アクリル酸	8 g
ドデカンチオール	24 g
例示化合物19)	50 g
四臭化炭素	4 g

を混合して溶解したものを、非イオン性界面活性剤（ノニポール400：三洋化成（株）製）6 g 及びアニオン性界面活性剤（ネオゲンSC：第一工業製薬（株）製）10 g をイオン交換水550 g に溶解したフラスコ中で乳化重合させ、10分間ゆっくり混合しながら、これに過硫酸アンモニウム4 g を溶解したイオン交換水50 g を投入した。窒素置換を行った後、前記フラスコ内を攪拌しながら内容物が70℃になるまでオイルバスで加熱し、5時間そのまま乳化重合を継続した。その結果、150 nm であり、 $T_g = 58^\circ\text{C}$ 、質量平均分子量 $M_w = 11500$ の樹脂粒子が分散された「離型剤含有樹脂粒子分散液2」を得た。この分散液の固形分濃度は40質量%であった。

〈着色剤分散液の調製〉

カーボンブラック	60 g
----------	------

ノニオン性界面活性剤 5 g

(ノニポール400：三洋化成(株)製)

イオン交換水 240 g

以上の成分を混合して、溶解、ホモジナイザー（ウルトラタラックスT50：IKA社製）を用いて10分間攪拌し、その後、アルティマイザーにて分散処理して平均粒径が250 nmである着色剤粒子が分散された「着色剤分散剤2」を調製した。

〈トナー粒子の調製〉

「離型剤含有樹脂粒子分散液2」 234部

「着色剤分散液2」 30部

塩化アルミニウム 1.8部

イオン交換水 600部

上記成分を、丸型ステンレス鋼鉄フラスコ中でホモジナイザー（ウルトラタラックスT50：IKA社製）を用いて混合し、分散した後、加熱用オイルバス中でフラスコ内を攪拌しながら55℃まで加熱した。55℃で30分保持した後、体積平均粒径D50が4.8 μmの凝集体粒子が生成していることを確認した。更に加用オイルバスの温度を上げて56℃で2時間保持し、体積平均粒径D50は5.9 μmとなった。その後、この凝集体粒子を含む分散液に32質量部の樹脂粒子分散液を追加した後、加熱用オイルバスの温度を55℃まで上げて30分間保持した。この凝集体粒子を含む分散液、1N水酸化ナトリウムを追加して、系のpHを5.0に調整した後ステンレス製フラスコを密閉し、磁気シールを用いて攪拌を継続しながら

ら 95℃まで加熱し、6時間保持した。冷却後、このトナー粒子を濾別し、イオン交換水で4回洗浄した後、凍結乾燥して「トナー粒子2」を得た。この粒子の体積平均粒径D50は6.2 μmであった。

〈トナーの製造〉

「トナー粒子2」	100部
ルチル型酸化チタン	0.8部

(平均一次粒径20 nm、n-デシルトリメトキシシラン処理)

単分散球状シリカ	1.8部
----------	------

(ゾルゲル法で得られたシリカゾルにHMDS処理を行い、乾燥、粉碎処理を施したワーデル球形化度 $\Psi = 0.92$ 、体積平均粒径 $D50 = 137 \text{ nm}$ 、粒度標準偏差 $= 25 \text{ nm}$)

上記成分をヘンシェルミキサーで周速30 m/s × 15分間ブレンドを行った後、45 μmの目開きのシーブを用いて粗大粒子を除去し、「トナー2」を得た。

実施例3

「トナー2」の製造で用いた例示化合物19)に替えて、例示化合物18)を使用した以外は実施例2と同じ方法で「トナー3」を得た。

実施例4

「トナー2」の製造で用いた塩化アルミニウムに替えて、ポリ水酸化アルミニウムを使用した以外は実施例2と同じ方法で「トナー4」を得た。

実施例5

「トナー 2」の製造で用いた例示化合物 19) に替えて、カルナウバワックスを使用した以外は実施例 2 と同じ方法で「トナー 5」を得た。

実施例 6

「トナー 2」の製造で用いた塩化アルミニウムに替えて、硫酸マグネシウムを使用した以外は実施例 2 と同じ方法で「トナー 6」を得た。

表 1 に「トナー 1 ～ 6」のトナー粒子の調製方法、製造に用いた離型剤、凝集剤を記載する。

【表 1】

実施例	トナー No.	トナー粒子の調製方法	離型剤	凝集剤	備 考
1	1	樹脂粒子＋離型剤粒子＋着色剤粒子	例示化合物 19)	塩化アルミニウム	本発明
2	2	離型剤含有樹脂粒子＋着色剤粒子	例示化合物 19)	塩化アルミニウム	本発明
3	3	離型剤含有樹脂粒子＋着色剤粒子	例示化合物 18)	塩化アルミニウム	本発明
4	4	離型剤含有樹脂粒子＋着色剤粒子	例示化合物 19)	ポリ水酸化アルミニウム	本発明
5	5	離型剤含有樹脂粒子＋着色剤粒子	カルナウバワックス	塩化アルミニウム	比較例
6	6	離型剤含有樹脂粒子＋着色剤粒子	例示化合物 19)	硫酸マグネシウム	比較例

《現像剤の調製》

以上のようにして製造した「トナー1～6」の各々と60 μ mのマンガンフェライトにシリコンコートした「キャリア」とをヘンシェルミキサーを用いて混合し、トナー濃度が6質量%の「現像剤1～6」を調製した。

《評価》

評価機としては、トリクル方式の現像器が組み込まれた電子写真式デジタルマルチファンクション複写機「S i t i o s 7 0 7 5 H V」（コニカ株式会社製）（評価機Aとする）と、「S i t i o s 7 0 7 5 H V」の定着部を図2のロールインロールタイプの定着器に変更したもの（評価機Bとする）とを用いた。

この評価機に上記現像剤をセットし、上記トナーを用い、常温常湿（20℃ 50%RH）の環境でプリントを行い、下記項目について評価を行った。

〈極厚はがき（例えば喪中はがき）の定着性〉

厚さ0.4mmの「喪中はがき」（ハート株式会社製）を500枚、連続プリントした。「喪中はがき」枠には相対濃度0.5のグレーの枠をつけた。500枚目の「喪中はがき」について下記評価基準で定着性の評価を行った。

評価基準

◎ 「喪中はがき」のグレー枠上に付けペンで文字を強く書いてもまったくトナーが落ちず、ボールペンで文字を強く書いてもトナーが剥がれ落ちず定着性非常に良好

- 「喪中はがき」のグレー枠上に付けペンで文字を書くとトナーが落ちるが、ボールペンで文字を強く書いてもトナーが剥がれ落ちず定着性良好
- × 定着が不十分で、「喪中はがき」のグレー枠を手にもっただけで、トナーで手が汚れ定着性不良

〈オフセット印刷用紙（例えば文庫本用紙）の定着性〉

坪量60.2 g/m²のオフセット印刷用紙「文庫本用紙」（大王製紙製）を250枚、文字画像を連続してプリントした。プリント最後の10枚を片手親指で10回めくり、文字周辺のにじみ状汚れを観察した。

評価基準

- ◎ まったくにじみ状の汚れがなく定着性は良好で問題ない
- 目視では、にじみ状汚れがない。ルーペで観察するとわずかに汚れが検知でき、電子顕微鏡で観察すると、表面のトナー層が欠けているが定着性は実用上問題ない。
- × 親指の跡が、黒くにじんだように汚れ、定着性は不良。

〈トナーブリストア〉

普通紙（64 g/m²）上のトナー付着量が、1.6 mg/cm²となるようプロセスを調整してプリント画像を形成した。この画像に直径0.1～0.5 mm程度の穴、すなわちトナーブリストアがあるかどうかを顕微鏡を用いて観察し、評価した。

評価基準

- ◎ トナーブリスターが全く無く問題なし
- 4 cm^2 あたり1～2個のトナーブリスターが存在するが、目視では凝視しなければ判らない程度
- × 4 cm^2 あたり3個以上の明瞭なトナーブリスターが存在する。

〈機内汚染〉

20万枚プリントを繰り返し、現像器下に飛散したトナー量を評価した。

評価基準

- ◎ トナー飛散は検知されなく継続して使用可能
- さわれば若干手が汚れる程度であるが、清掃の必要はなく継続して使用可能
- △ 乾いた布で清掃すれば継続して使用可能
- × 乾いた布ではふき取りきれず、清掃に電気掃除機が必要なほどトナーが飛散する。

表2に、評価に用いた評価機と、極厚はがきの定着性、オフセット印刷用紙の定着性、トナーブリスター、機内汚染について評価した結果を示す。

【表 2】

トナー No	評価機	極厚紙の 定着性	オフセット 印刷用紙の 定着堅牢度	トナーブリスター	機内汚染	備考
1	A	◎	◎	◎	○	本発明
2	A	◎	◎	◎	◎	本発明
2	B	◎	◎	◎	◎	本発明
3	A	◎	◎	◎	○	本発明
4	A	◎	○	◎	◎	本発明
5	A	×	×	○	×	比較例
6	A	○	×	×	×	比較例

表 2 から明らかなように、本発明の「トナー 1 ～ 4」は各評価項目ともに良好であったが、比較例の「トナー 5、6」は極厚はがきの定着性、オフセット印刷用紙の定着性、トナーブリスター、機内汚染のいずれかの評価項目に良好な結果が得られなかった。

実施例で実証したごとく、本発明のトナー製造方法、トナーおよびそれを用いた画像形成方法は、厚手の紙やオフセット印刷用紙の定着性に優れ、トナーブリスターが発生せず、多数枚プリントしてもトナー飛散による機内汚れが生じない優れた効果を有する。